

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 950 693 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
20.10.1999 Patentblatt 1999/42

(51) Int. Cl.⁶: C09C 1/00, C09C 1/46

(21) Anmeldenummer: 99106680.4

(22) Anmeldetag: 01.04.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 18.04.1998 DE 19817286

(71) Anmelder: MERCK PATENT GmbH
64293 Darmstadt (DE)

(72) Erfinder:

- Andes, Stephanie
63477 Maintal 3 (DE)
- Brückner, Dieter, Dr.
64289 Darmstadt (DE)
- Fuchs-Pohl, Gerald, Dr.
64331 Weiterstadt (DE)
- Kuntz, Matthias, Dr.
64342 Seeheim (DE)
- Pfaff, Gerhard, Dr.
64839 Münster (DE)
- Vogt, Reiner, Dr.
64289 Kranichstein (DE)

(54) Mehrschichtiges Perlglanzpigment auf Basis eines opaken Substrates

(57) Mehrschichtiges Perlglanzpigment auf der Basis eines absorbierenden plättchenförmigen Substrates, das mit alternierenden Schichten eines Materials mit niedriger Brechzahl und eines Materials mit hoher Brechzahl oder eine Metalls überzogen ist, wobei die Differenz der Brechzahlen mindestens 0,1 beträgt.

EP 0 950 693 A1

[0013] Weiterhin ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Pigmente zur Pigmentierung von Wert- und Sicherheitspapieren und von Verpackungen sowie zur Lasermarkierung von polymeren Materialien und Papieren.

[0014] Hierfür können sie als Mischungen mit handelsüblichen Pigmenten, beispielsweise anorganischen und organischen Absorptionspigmenten, Metalleffektpigmenten und LCP-Pigmenten, eingesetzt werden.

[0015] Als Material mit hoher Brechzahl werden Metalloxide oder Mischungen von Metalloxiden mit oder ohne absorbierenden Eigenschaften sowie Metalle eingesetzt. Bevorzugt werden TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Cr_2O_3 , ZnO oder $(\text{SnSb})\text{O}_2$ oder dünne Metallschichten, beispielsweise aus Nickel oder Aluminium.

[0016] Als Material mit niedriger Brechzahl werden Metalloxide, beispielsweise Al_2O_3 oder SiO_2 oder deren Gemische eingesetzt.

[0017] Die Dicke der Schichten der Materialien mit hoher und niedriger Brechzahl ist wesentlich für die optischen Eigenschaften des Pigmentes. Da ein Produkt mit kräftigen Interferenzfarben erwünscht ist, muß die Dicke der Schichten aufeinander eingestellt werden. Wenn n die Brechzahl einer Schicht und d ihre Dicke ist, ergibt sich die Interferenzfarbe, in der eine dünne Schicht erscheint, aus dem Produkt von n und d , d.h. der optischen Dicke. Die bei Normallichteinfall im reflektierten Licht entstehenden Farben eines solchen Filmes ergeben sich aus einer Verstärkung des Lichtes der Wellenlänge

$$\lambda = \frac{4}{2N-1} \cdot nd$$

und durch Schwächung von Licht der Wellenlänge

$$\lambda = \frac{2}{N} \cdot nd,$$

wobei N eine positive ganze Zahl ist. Die bei zunehmender Filmdicke erfolgende Variation der Farbe ergibt sich aus der Verstärkung bzw. Schwächung bestimmter Wellenlängen des Lichtes durch Interferenz. Beispielsweise hat ein 115 nm dicker Film aus Titandioxid mit der Brechzahl 1,94 eine optische Dicke von $115 \times 1,94 = 223$ nm, und Licht der Wellenlänge 2×223 nm = 446 nm (blau) wird bei der Reflexion geschwächt, so daß das reflektierte Licht gelb ist. Bei mehrschichtigen Pigmenten wird die Interferenzfarbe durch die Verstärkung bestimmter Wellenlängen bestimmt und wenn mehrere Schichten in einem vielschichtigen Pigment gleiche optische Dicke besitzen, wird die Farbe des reflektierten Lichtes mit zunehmender Zahl der Schichten intensiver und satter. Darüber hinaus kann durch geeignete Wahl der Schichtdicken eine besondere starke Variation der Farbe in Abhängigkeit vom Betrachtungswinkel erreicht

werden. Es bildet sich ein ausgeprägter Farbflop aus, der für die Pigmente gemäß der Erfindung erwünscht sein kann. Die Dicke der einzelnen Schichten, unabhängig von ihrer Brechzahl, beträgt bei Materialien mit hoher Brechzahl 10 bis 300 nm, bevorzugt 20 bis 200 nm. Die Dicke der Metallschichten liegt etwa bei 5 bis 35 nm.

[0018] Bei niedrigbrechenden Materialien beträgt die Schichtdicke für Pigmente mit intensiven Interferenzfarben 2 bis 300 nm, bevorzugt 40 bis 150 nm und für Pigmente mit einem ausgeprägten Farbflop 2 bis 800 nm, bevorzugt 200 bis 600 nm. Die Differenz der Brechzahlen zwischen einer Schicht aus einem hochbrechenden und einer Schicht aus einem niedrigbrechenden Material beträgt mindestens 0,1.

[0019] Als Substrat für die erfindungsgemäßen Pigmente werden plättchenförmige Materialien eingesetzt, die vollständig oder teilweise das einfallende Licht absorbieren. Beispiele für vollständig absorbierende Substrate sind Graphitplättchen und Pigmente auf Basis von Graphit, wie sie in US 5 228 911 näher beschrieben werden. Die Graphitplättchen werden in einer Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre auf 200 bis 500°C erhitzt. Dadurch werden auf der Graphitoberfläche Carboxylgruppen und phenolische Hydroxylgruppen gebildet, die die Haftung der Metalloxidschicht verbessern. Bevorzugt wird Titandioxid verwendet. Die Abscheidung des Titandioxids erfolgt nach bekannten Verfahren. Die Graphitplättchen sind im Handel frei verfügbar.

[0020] Weiterhin sind als vollständig absorbierendes Substrat Ilmenitpigmente und Eisenoxidpigmente geeignet, wie sie in US 4 867 793 beschrieben werden. Es handelt sich hierbei um Interferenzpigmente, die aus Glimmer und einer Schicht aus Magnetit ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) oder Ilmenit (FeTiO_3) bestehen. Die Magnetitschicht wird erhalten, indem man das Eisenoxid aus einer Eisen(II)-salzlösung in Gegenwart eines Oxidationsmittels abscheidet oder eine nach bekannten Verfahren abgeschiedene Fe_2O_3 -Schicht bei erhöhten Temperaturen einer reduzierenden Atmosphäre aussetzt.

[0021] Wird die Fe_2O_3 -Schicht auf eine Titandioxidschicht abgeschieden und das Produkt bei über 800 °C in einer reduzierenden Atmosphäre kalziniert, bildet sich eine Schicht aus Eisentitanat (FeTiO_3) aus, das als Ilmenit bezeichnet wird.

[0022] Weiterhin kann als Substrat im Sinne der Erfindung auch mit Pseudobrookit beschichteter Glimmer eingesetzt werden, dessen Herstellung in US 5 009 711 näher beschrieben wird.

[0023] Als Substrat sind auch Interferenzpigmente gemäß US 5 693 134 geeignet, die aus einem plättchenförmigen Substrat, einer ersten Schicht aus Titandioxid und einer zweiten, äußeren Schicht aus einem Mischoxid von Kupfer und Mangan der allgemeinen Formel $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ bestehen.

[0024] Als weiteres opakes Substrat können auch mit Graphit beschichteter Glimmer bzw. mit Graphit

DE-OS 32 35 017 oder DE-OS 33 34 598 beschriebene Verfahren in Frage.

[0039] Die zusätzlich aufgetragenen Stoffe machen nur etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 bis 3 Gew.-%, des gesamten Pigmentes aus.

[0040] Das erfindungsgemäße Pigment kann noch zusätzlich mit schwerlöslichen, fest haftenden anorganischen oder organischen Farbmitteln beschichtet werden. Bevorzugt werden Farblacke und insbesondere Aluminiumfarblacke verwendet. Dazu wird eine Aluminiumhydroxidschicht aufgefällt, die in einem zweiten Schritt mit einem Farblack verlackt wird. Das Verfahren ist in DE 24 29 762 und DE 29 28 287 näher beschrieben.

[0041] Bevorzugt ist auch eine zusätzliche Beschichtung mit Komplexsalzpigmenten, insbesondere Cyanoferatkomplexen, wie zum Beispiel Berliner Blau und Turnbolls Blau, wie sie in EP 0141 173 und DE 23 13 332 beschrieben ist.

[0042] Das erfindungsgemäße Pigment kann auch mit organischen Farbstoffen und insbesondere mit Phthalocyanin- oder Metallphthalocyanin- und/oder Indanthrenfarbstoffen nach DE 40 09 567 beschichtet werden. Dazu wird eine Suspension des Pigmentes in einer Lösung des Farbstoffes hergestellt und diese dann mit einem Lösungsmittel zusammengebracht, in welchem der Farbstoff schwer löslich oder unlöslich ist.

[0043] Weiterhin können auch Metallchalkogenide bzw. Metallchalkogenidhydrate und Ruß für eine zusätzliche Beschichtung eingesetzt werden.

[0044] Das Pigment kann auf übliche Weise zur Pigmentierung von Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, Kosmetika und Glasuren für Keramiken und Gläser verwendet werden.

[0045] Die erfindungsgemäßen Pigmente besitzen ein hohes Deckvermögen und zeigen einen ausgeprägten Farbflop. Das bedeutet, daß die Interferenzfarben sehr stark vom Betrachtungswinkel abhängig sind. Auf Grund dieser Eigenschaften, beispielsweise bei ihrer Verwendung in Autolacken, ist die Zumischung von Absorptionspigmenten, wenn überhaupt, nur in geringen Mengen erforderlich. Dadurch bleibt ein Farbflop in vollem Umfang erhalten.

[0046] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie zu begrenzen.

Beispiel 1

[0047] 100 g Graphitplättchen werden in 2 l VE-Wasser suspendiert und unter ständigem Rühren auf 75 °C aufgeheizt.

[0048] Mit konzentrierter Salzsäure (37%ig) wird der pH-Wert auf 2,2 eingestellt. Zu dieser Suspension werden innerhalb von 280 min 550 ml einer wäßrigen TiCl_4 -Lösung (400 g TiCl_4/l) hinzudosiert. Der pH-Wert wird während der gesamten Zugabe mit 32%iger NaOH-Lösung bei 2,2 konstant gehalten.

[0049] Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 45 min bei 75 °C nachgerührt.

digung der Fällung noch 45 min bei 75 °C nachgerührt.

[0050] Der pH-Wert der Suspension wird mit 32%iger NaOH-Lösung auf 7,5 angehoben und innerhalb von 40 min 210 g einer Natronwasserglaslösung (13,5 Gew.-% SiO_2) zudosiert. Dabei wird der pH-Wert mit 10%iger Salzsäure konstant auf 7,5 gehalten. Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 45 min bei 75 °C nachgerührt.

[0051] Der pH-Wert der Suspension wird mit 10%iger Salzsäure auf 2,2 abgesenkt.

[0052] Innerhalb von 320 min werden 630 ml einer wäßrigen TiCl_4 -Lösung (400 g TiCl_4/l) hinzudosiert. Der pH-Wert wird während der gesamten Zugabe mit 32%iger NaOH-Lösung bei 2,2 konstant gehalten.

[0053] Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 45 min bei 75 °C nachgerührt.

[0054] Anschließend läßt man auf Raumtemperatur abkühlen, filtriert das erhaltene Pigment ab, wäscht mit VE-Wasser salzfrei und trocknet bei 110 °C.

[0055] Danach wird das Pigment 30 min bei 700 °C in N_2 -Atmosphäre geglüht.

[0056] Das so erhaltene Pigment zeigt eine dunkelgrüne Pulverfarbe mit tiefgrüner Interferenzfarbe.

Beispiel 2

[0057] 100 g Graphitplättchen werden in 2 l VE-Wasser suspendiert und unter ständigem Rühren auf 80 °C aufgeheizt.

[0058] Mit konzentrierter Salzsäure (37%ig) wird der pH-Wert auf 2,0 eingestellt.

[0059] Zu dieser Suspension werden innerhalb von 25 min 100 ml einer 3%igen SnCl_4 -Lösung zudosiert. Der pH-Wert wird während dieser Zeit mit 32%iger NaOH-Lösung konstant auf 2,0 gehalten.

[0060] Nach einer 15minütigen Nachrührzeit wird der pH-Wert mittels 10%iger Salzsäure auf 1,8 gebracht und innerhalb von 300 min 600 ml einer wäßrigen TiCl_4 -Lösung (400 g TiCl_4/l) hinzudosiert. Der pH-Wert wird während der gesamten Zugabe mit 32%iger NaOH-Lösung bei 1,8 konstant gehalten.

[0061] Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 15 min bei 80 °C nachgerührt.

[0062] Der pH-Wert der Suspension wird mit 32%iger NaOH-Lösung auf 7,5 angehoben und innerhalb von 216 min 430 g einer Natronwasserglaslösung (13,5 Gew.-% SiO_2) zudosiert. Dabei wird der pH-Wert mit 10%iger Salzsäure konstant auf 7,5 gehalten. Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 15 min bei 80 °C nachgerührt.

[0063] Der pH-Wert der Suspension wird mit 10%iger Salzsäure auf 2,0 abgesenkt.

[0064] Innerhalb von 25 min werden 100 ml einer 3%igen SnCl_4 -Lösung zudosiert.

[0065] Dabei wird während der gesamten Zeit der pH-Wert mit 32%iger NaOH konstant auf 2,0 gehalten.

[0066] Nach einer 15minütigen Nachrührzeit wird der pH-Wert mittels 10%iger Salzsäure auf 1,8 abgesenkt

[0098] Der pH-Wert der Suspension wird mit 32%iger NaOH-Lösung auf 7,5 angehoben und innerhalb von 50 min 260 g einer Natronwasserglaslösung (13,5 Gew.-% SiO₂) zudosiert. Dabei wird der pH-Wert mit 10%iger Salzsäure konstant auf 7,5 gehalten. Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 45 min bei 75 °C nachgerührt.

[0099] Der pH-Wert der Suspension wird mit 10%iger Salzsäure auf 2,2 abgesenkt.

[0100] Innerhalb von 400 min werden 790 ml wäßrigen TiCl₄-Lösung (400 g TiCl₄/l) hinzudosiert. Der pH-Wert wird während der gesamten Zugabe mit 32%iger NaOH-Lösung bei 2,2 konstant gehalten.

[0101] Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 45 min bei 75 °C nachgerührt.

[0102] Anschließend läßt man auf Raumtemperatur abkühlen, filtriert das erhaltene Pigment ab, wäscht mit VE-Wasser salzfrei und trocknet bei 110 °C.

[0103] Danach wird das Pigment 30 min bei 700 °C in N₂-Atmosphäre geglüht.

[0104] Das so erhaltene Pigment zeigt eine dunkelgrüne Pulverfarbe mit tiefgrüner Interferenzfarbe.

Beispiel 6

[0105] 100 g mit Graphit deckend beschichteter Glimmer mit einer Teilchengröße von 10-50 µm werden in 2 l VE-Wasser suspendiert und unter ständigem Rühren auf 80 °C aufgeheizt.

[0106] Mit konzentrierter Salzsäure (37%ig) wird der pH-Wert auf 2,0 eingestellt.

[0107] Zu dieser Suspension werden innerhalb von 25 min 100 ml einer 3%igen SnCl₄-Lösung zudosiert. Der pH-Wert wird während dieser Zeit mit 32%iger NaOH-Lösung konstant auf 2,0 gehalten.

[0108] Nach einer 15minütigen Nachrührzeit wird der pH-Wert mittels 10%iger Salzsäure auf 1,8 gebracht und innerhalb von 375 min 750 ml einer wäßrigen TiCl₄-Lösung (400 g TiCl₄/l) hinzudosiert. Der pH-Wert wird während der gesamten Zugabe mit 32%iger NaOH-Lösung bei 1,8 konstant gehalten.

[0109] Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 15 min bei 80 °C nachgerührt.

[0110] Der pH-Wert der Suspension wird mit 32%iger NaOH-Lösung auf 7,5 angehoben und innerhalb von 270 min 533 g einer Natronwasserglaslösung (13,5 Gew.-% SiO₂) zudosiert. Dabei wird der pH-Wert mit 10%iger Salzsäure konstant auf 7,5 gehalten. Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 15 min bei 80 °C nachgerührt.

[0111] Der pH-Wert der Suspension wird mit 10%iger Salzsäure auf 2,0 abgesenkt.

[0112] Innerhalb von 25 min werden 100 ml einer 3%igen SnCl₄-Lösung zudosiert.

[0113] Dabei wird während der gesamten Zeit der pH-Wert mit 32%iger NaOH konstant auf 2,0 gehalten.

[0114] Nach einer 15minütigen Nachrührzeit wird der pH-Wert mittels 10%iger Salzsäure auf 1,8 abgesenkt

und innerhalb von 370 min werden 740 ml einer wäßrigen TiCl₄-Lösung (400 g TiCl₄/l) hinzudosiert. Der pH-Wert wird während der gesamten Zugabe mit 32%iger NaOH-Lösung bei 1,8 konstant gehalten.

[0115] Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 15 min bei 80 °C nachgerührt.

[0116] Anschließend läßt man auf Raumtemperatur abkühlen, filtriert das erhaltene Pigment ab, wäscht mit VE-Wasser salzfrei und trocknet bei 110 °C.

[0117] Danach wird das Pigment 30 min bei 700 °C in einer Stickstoffatmosphäre geglüht.

[0118] Man erhält ein Pigment von dunkelgrüner Pulverfarbe mit einem ausgeprägten Farbflop.

Beispiel 7

[0119] 105 g eines Carbon Inclusion Pigmentes mit blauer Interferenzfarbe und einer Teilchengröße von 10-50 µm werden in 2 l VE-Wasser suspendiert und unter ständigem Rühren auf 75 °C aufgeheizt.

[0120] Das Pigment enthält eine TiO₂-Schicht, in die Kohlenstoff eingelagert ist. Der pH-Wert der Suspension wird mit 32%iger NaOH-Lösung auf 7,5 angehoben und innerhalb von 75 min 153 g einer Natronwasserglaslösung (13,5 Gew.-% SiO₂) zudosiert. Dabei wird der pH-Wert mit 10%iger Salzsäure konstant auf 7,5 gehalten. Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 45 min bei 75 °C nachgerührt.

[0121] Der pH-Wert der Suspension wird mit 10%iger Salzsäure auf 2,2 abgesenkt.

[0122] Innerhalb von 165 min werden 330 ml einer wäßrigen TiCl₄-Lösung (400 g TiCl₄/l) hinzudosiert. Der pH-Wert wird während der gesamten Zugabe mit 32%iger NaOH-Lösung bei 2,2 konstant gehalten.

[0123] Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 45 min bei 75 °C nachgerührt.

[0124] Anschließend läßt man auf Raumtemperatur abkühlen, filtriert das erhaltene Pigment ab, wäscht mit VE-Wasser salzfrei und trocknet bei 110 °C. Danach wird das Pigment 30 min bei 850 °C in Stickstoffatmosphäre geglüht.

[0125] Man erhält ein Pigment mit graublauer Körperfarbe und tiefblauer Interferenzfarbe.

Beispiel 8

[0126] 126 g eines Carbon Inclusion Pigmentes mit blauer Interferenzfarbe und einer Teilchengröße von 10-50 µm werden in 2 l VE-Wasser suspendiert und unter ständigem Rühren auf 80 °C aufgeheizt.

[0127] Das Pigment enthält eine TiO₂-Schicht, in die Kohlenstoff eingelagert ist.

[0128] Der pH-Wert der Suspension wird mit 32%iger NaOH-Lösung auf 7,5 angehoben und innerhalb von 270 min 533 g einer Natronwasserglaslösung (13,5 Gew.-% SiO₂) zudosiert. Dabei wird der pH-Wert mit 10%iger Salzsäure konstant auf 7,5 gehalten. Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung

[0159] Mit konzentrierter Salzsäure (37%ig) wird der pH-Wert auf 2,2 eingestellt.

[0160] Zu dieser Suspension werden innerhalb von 350 min 690 ml einer wäßrigen TiCl_4 -Lösung (400 g TiCl_4/l) hinzudosiert. Der pH-Wert wird während der gesamten Zugabe mit 32%iger NaOH-Lösung bei 2,2 konstant gehalten.

[0161] Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 45 min bei 75 °C nachgerührt.

[0162] Der pH-Wert der Suspension wird mit 32%iger NaOH-Lösung auf 7,5 angehoben und innerhalb von 50 min 260 g einer Natronwasserglaslösung (13,5 Gew.-% SiO_2) zudosiert. Dabei wird der pH-Wert mit 10%iger Salzsäure konstant auf 7,5 gehalten. Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 45 min bei 75 °C nachgerührt.

[0163] Der pH-Wert der Suspension wird mit 10%iger Salzsäure auf 2,2 abgesenkt.

[0164] Innerhalb von 400 min werden 790 ml einer wäßrigen TiCl_4 -Lösung (400 g TiCl_4/l) hinzudosiert. Der pH-Wert wird während der gesamten Zugabe mit 32%iger NaOH-Lösung bei 2,2 konstant gehalten.

[0165] Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 45 min bei 75 °C nachgerührt.

[0166] Anschließend läßt man auf Raumtemperatur abkühlen, filtriert das erhaltene Pigment ab, wäscht mit VE-Wasser salzfrei und trocknet bei 110 °C.

[0167] Danach wird das Pigment 30 min bei 700 °C geglüht.

[0168] Das so erhaltene Pigment zeigt eine graugrüne Pulverfarbe mit tiefgrüner Interferenzfarbe.

Beispiel 12

[0169] 100 g durch eingelagerten Ruß gefärbte SiO_2 -Flakes mit einer Teilchengröße von 10-50 μm werden in 2 l VE-Wasser suspendiert und unter ständigem Rühren auf 80 °C aufgeheizt.

[0170] Mit konzentrierter Salzsäure (37%ig) wird der pH-Wert auf 2,0 eingestellt.

[0171] Zu dieser Suspension werden innerhalb von 100 min 300 ml einer 3%igen SnCl_4 -Lösung zudosiert. Der pH-Wert wird während dieser Zeit mit 32%iger NaOH-Lösung konstant auf 2,0 gehalten.

[0172] Nach einer 15minütigen Nachrührzeit wird der pH-Wert mittels 10%iger Salzsäure auf 1,8 gebracht und innerhalb von 340 min 1020 ml einer wäßrigen TiCl_4 -Lösung (400 g TiCl_4/l) hinzudosiert. Der pH-Wert wird während der gesamten Zugabe mit 32%iger NaOH-Lösung bei 1,8 konstant gehalten.

[0173] Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 15 min bei 80 °C nachgerührt.

[0174] Der pH-Wert der Suspension wird mit 32%iger NaOH-Lösung auf 7,5 angehoben und innerhalb von 230 min 704 g einer Natronwasserglaslösung (13,5 Gew.-% SiO_2) zudosiert. Dabei wird der pH-Wert mit 10%iger Salzsäure konstant auf 7,5 gehalten. Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung

noch 15 min bei 80 °C nachgerührt.

[0175] Der pH-Wert der Suspension wird mit 10%iger Salzsäure auf 2,0 abgesenkt.

[0176] Innerhalb von 100 min werden 300 ml einer 3%igen SnCl_4 -Lösung zudosiert. Dabei wird während der gesamten Zeit der pH-Wert mit 32%iger NaOH konstant auf 2,0 gehalten.

[0177] Nach einer 15minütigen Nachrührzeit wird der pH-Wert mittels 10%iger Salzsäure auf 1,8 abgesenkt und innerhalb von 300 min werden 922 ml einer wäßrigen TiCl_4 -Lösung (400 g TiCl_4/l) hinzudosiert. Der pH-Wert wird während der gesamten Zugabe mit 32%iger NaOH-Lösung bei 1,8 konstant gehalten.

[0178] Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 15 min bei 80 °C nachgerührt.

[0179] Anschließend läßt man auf Raumtemperatur abkühlen, filtriert das erhaltene Pigment ab, wäscht mit VE-Wasser salzfrei und trocknet bei 110 °C.

[0180] Danach wird das Pigment 30 min bei 700 °C geglüht.

[0181] Man erhält ein Pigment von graugrüner Pulverfarbe mit einem ausgeprägten Farbflop.

Beispiel 13

[0182] 105 g eines blaugrünen Interferenzpigmentes, bestehend aus Glimmer, der mit Titandioxid beschichtet ist und zusätzlich eine äußere Schicht aus einem Mischoxid der Formel $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ besitzt, werden in 2 l VE-Wasser suspendiert und unter ständigem Rühren auf 75 °C aufgeheizt.

[0183] Der pH-Wert der Suspension wird auf 7,5 eingestellt und innerhalb von 75 min 153 g einer Natronwasserglaslösung (13,5 Gew.-% SiO_2) zudosiert.

[0184] Dabei wird der pH-Wert mit 10%iger Salzsäure konstant auf 7,5 gehalten.

[0185] Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 45 min bei 75 °C nachgerührt.

[0186] Der pH-Wert der Suspension wird mit 10%iger Salzsäure auf 2,2 abgesenkt.

[0187] Innerhalb von 165 min werden 330 ml einer wäßrigen TiCl_4 -Lösung (400 g TiCl_4/l) hinzudosiert. Der pH-Wert wird während der gesamten Zugabe mit 32%iger NaOH-Lösung bei 2,2 konstant gehalten.

[0188] Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung noch 45 min bei 75 °C nachgerührt.

[0189] Anschließend läßt man auf Raumtemperatur abkühlen, filtriert das erhaltene Pigment ab, wäscht mit VE-Wasser salzfrei und trocknet bei 110 °C.

[0190] Danach wird das Pigment 30 min bei 600 °C geglüht.

[0191] Das so erhaltene Pigment zeigt eine grüne Pulverfarbe mit tiefgrüner Interferenzfarbe.

Beispiel 14

[0192] 126 g eines blaugrünen Interferenzpigmentes, bestehend aus Glimmer, der mit Titandioxid beschichtet

12. Verwendung der Pigmente nach den Ansprüchen 1 bis 4 zur Pigmentierung von Wert- und Sicherheitspapieren und Verpackungen sowie zur Lasermarkierung von polymeren Materialien und Papieren.

5

13. Lacke, Druckfarben, Kunststoffe, Kosmetika, Keramiken und Gläser, welche mit einem Pigment nach den Ansprüchen 1 bis 4 pigmentiert sind.

14. Lasermarkierbare polymere Materialien und Papiere, Wert- und Sicherheitspapiere und Verpackungen enthaltend Pigmente nach den Ansprüchen 1 bis 4.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 10 6680

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

30-07-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0803549 A	29-10-1997	US 5766335 A CA 2203585 A JP 10060303 A	16-06-1998 25-10-1997 03-03-1998
DE 19618569 A	13-11-1997	WO 9853011 A	26-11-1998
EP 0509352 A	21-10-1992	JP 4320460 A JP 4348170 A	11-11-1992 03-12-1992
JP 58017171 A	01-02-1983	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82